

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nicol Šorgo

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja _____ Nicol Šorgo _____

Predala je izrađen završni rad dana: _____ 8. rujna 2016. _____

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: _____ 13. rujna 2016. _____

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nicol Šorgo

KOMPOZITI S OBNAVLJANJEM SVOJSTAVA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:

izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević,

doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2016.

KOMPOZITI S OBNAVLJANJEM SVOJTAVA

Sažetak:

Kompoziti s obnavljanjem svojstava su kompozitni materijali koji imaju mogućnost automatskog obnavljanja svojih svojstava pri raznim oštećenjima. Razvijeni su u posljednjih petnaest godina inspirirani dizajnom prirodnih sustava (ljudi, životinje, biljke) koji pokazuju sposobnost samoobnavljanja odnosno zacjeljivanja. Ovaj se rad temelji na dvije vrste samoobnovljivih kompozita: kapsulirani i vaskularni samoobnovljivi kompoziti te prikazuje pregled najbitnijih dostignuća i napretka u ovom polju. Uspoređeni su također mehanizmi obnavljanja kompozitnih materijala i procesi izrade mikro kapsula i vaskularnih mreža. Na temelju predstavljene analize ovih vrsta materijala, prezentirani su faktori koji utječu na izvedbu obnavljanja u svrhu otkrivanja ključnih prepreka i potencijalnih istraživanja kompozita s obnavljanjem svojstava.

Ključne riječi: kompoziti s obnavljanjem svojstava, samoobnavljanje, kapsulirani kompoziti, vaskularni kompoziti

SELF-HEALING COMPOSITES

Abstract:

Self-healing composites are composite materials capable of automatic recovery of their properties under various damage. They were developed in the last fifteen years inspired by natural systems such as humans, animals or plants that are capable of self-healing. This paper is based on two types of self-healing composites: capsule-based and vascular self-healing composites, and provides an overview of the most important achievements and advancements in this field. Also, comparison between healing mechanisms and fabrication processes of micro capsules and vascular networks has been made. Based on the analysis of these types of materials, factors that influence healing performance are presented to reveal the key barriers and potential research directions in field of self-healing composites.

Keywords: self-healing composites, automatic recovery, capsule-based composites, vascular composites

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. KAPSULIRANI MATERIJALI ZA OBNAVLJANJE SVOJSTAVA	3
2.1. Mehanizmi obnavljanja kompozitnih materijala	3
2.1.1. Metatezna polimerizacija otvaranjem prstena	3
2.1.2. Polikondenzacija	7
2.1.3. Sustavi na osnovi epoksida	7
2.2. Procesi izrade kompozitnih materijala.....	8
2.3. Mehanički učinci.....	9
2.4. Analiza izvedbe obnavljanja.....	9
3. VASKULARNI MATERIJALI ZA OBNAVLJANJE SVOJSTAVA	13
3.1. Mehanizmi obnavljanja kompozitnih materijala	13
3.2. Procesi izrade kompozitnih materijala.....	14
3.2.1. Šuplja vlakna	15
3.2.2. Skelet/vlakna za kratkoročnu primjenu	15
3.2.3. Elektrostatičko pražnjenje	20
3.2.4. Lasersko graviranje	21
3.3. Mehanički učinci.....	22
3.4. Analiza izvedbe obnavljanja.....	23
4. BUDUĆI TRENDVI	25
4.1. Cilj razvoja i nove mogućnosti	25
4.1.1. Brzina obnavljanja	26
4.1.2. Sposobnost obnavljanja.....	27
4.1.3. Ostale mogućnosti	27
4.2. Usporedba sadašnjih i budućih trendova kapsularnih i vaskularnih struktura	28
5. ZAKLJUČAK.....	30
POPIS SIMBOLA	31
LITERATURA	32

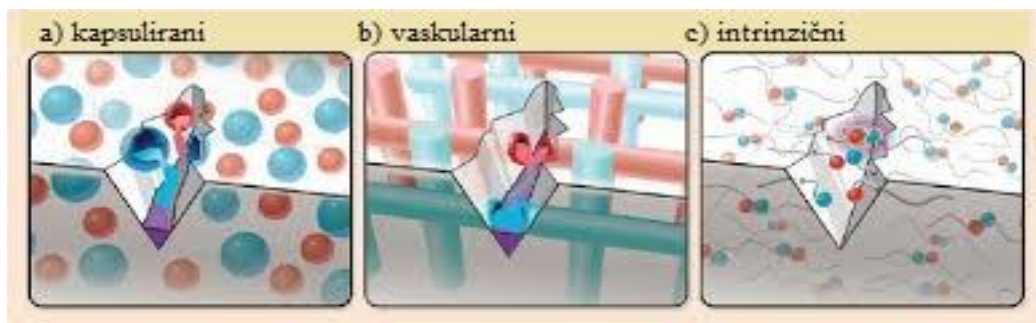
1. UVOD

Kompozitni materijali ili kompoziti su materijali proizvedeni spajanjem dvaju ili više materijala. Posljedica je dobivanje novog materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. Kod kompozita se razlikuju dvije komponente: matrica i ojačalo. Matrica je kontinuirana faza čija je zadaća povezivanje ojačala, prijenos opterećenja na ojačala, zaštita ojačala od vanjskih utjecaja te formiranje vanjskog oblika kompozita. Materijali matrice mogu biti metali, keramika ili polimeri. Ovaj se rad fokusira na matrice od polimernog materijala, točnije na epokside. Ojačala predstavljaju disperznu fazu te mogu biti čestice ili vlakna. Nosivi su element kompozita, a njihov cilj jest osiguranje visoke čvrstoće, visokog modula elastičnosti (krutosti) te otpornosti na trošenje.

Oduvijek su cilj kod razvoja materijala jaki i dugotrajni materijali koji su jeftini za proizvodnju. Najveći problem kod primjene materijala jest njihovo trošenje ili oštećenje. Međutim, rješenje se pronašlo u usporedbi materijala s prirodnim sustavima (ljudi, životinje, biljke) koji imaju mogućnost samoobnavljanja. Inspirirani ovim dizajnom, u posljednjih deset do dvadeset godina, razvijeni su pametni kompoziti, takozvani kompoziti s obnavljanjem svojstava. Glavna zadaća takvih kompozita jest mogućnost automatskog obnavljanja materijala i njegovih svojstava pri raznim oštećenjima. Kompoziti s mogućnošću samoobnavljanja su pouzdaniji, sigurniji, dugotrajniji i jeftiniji za održavanje za razliku od klasičnih kompozita.[1]

Kompoziti s obnavljanjem svojstava mogu se podijeliti u tri grupe: kapsulirani, vaskularni i intrinzični samoobnovljivi kompoziti.[2] Na slici 1. prikazane su metode obnavljanja pojedinih kompozita. Dakle, samoobnovljiv kompozit sastoji se od matrice i ojačanja (kapsule, vlakna) koje sadrži takozvano obnavljajuće sredstvo pomoću kojeg se materijal može obnoviti.

Dakle, između kapsuliranih/vaskularnih i intrinzičnih samoobnovljivih kompozita postoje razlike. Kod kapsuliranih/vaskularnih kompozita istraživanja se fokusiraju na obnavljajuće sredstvo, proces oštećenja/puknuća materijala, proces miješanja pri obnavljanju te tehnike izrade kompozita u svrhu povećanja djelotvornosti obnavljanja. Međutim, u posljednje vrijeme cilj istraživanja promijenio se s djelotvornosti obnavljanja na održivo obnavljanje o kojem će se raspravljati kasnije u radu. Razlog tome jest postizanje zadovoljavajuće djelotvornosti obnavljanja. S druge strane, kod intrinzičnih kompozita fokus istraživanja jest još uvijek razvijanje novih mehanizama obnavljanja kako bi se postigla velika djelotvornost.



Slika 1. Načini obnavljanja pojedinih samoobnovljivih kompozita pri oštećenju (plava i crvena boja prikazuju dvije različite vrste obnavljajućeg sredstva) [2]

- a) Kapsulirani samoobnovljivi kompoziti: obnavljajuće sredstvo koje se nalazi u kapsulama unutar matrice, oslobađa se pri oštećenju materijala te popunjava pukotinu
- b) Vaskularni samoobnovljivi kompoziti: obnavljajuće sredstvo nalazi se u kanalima/vlaknima te pri stvaranju pukotine, oslobađa se zbog puknuća vaskularne mreže
- c) Intrinzični samoobnovljivi kompoziti: ne posjeduju obnavljajuće sredstvo, ali imaju latentnu sposobnost obnavljanja koja se aktivira pri oštećenju materijala ili vanjskim poticajima (npr. toplina, tlak, svijetlost)

Osim toga, kao što je već spomenuto, intrinzični kompoziti nemaju obnavljajuće sredstvo koje je zaslužno za popunjavanje pukotina, nego se proces obnavljanja odvija zbog inherentne reverzibilnosti vezanja materijala matrice. Dakle, ponovno vezanje, odnosno obnavljanje materijala može se odvijati putem termičkih povratnih reakcija, vodikovih veza, molekularne difuzije, ionske interakcije itd.[2] Prema tome, mehanizmi obnavljanja potpuno se razlikuju za kapsulirane/vaskularne i intrinzične kompozite.

U ovome radu raspravljat će se o kapsuliranim i vaskularnim samoobnovljivim kompozitima kao i o njihovim mehanizmima obnavljanja, tehnikama izrade, mehaničkim učincima, izvedbama obnavljanja (Poglavlje 2. i 3.), sadašnjim i budućim trendovima u njihovom istraživanju te o mogućnostima poboljšanja procesa obnavljanja ovih materijala (Poglavlje 4.).

2. KAPSULIRANI MATERIJALI ZA OBNAVLJANJE SVOJSTAVA

U biološkom svijetu, jedinica koja pokazuje sposobnost samoobnavljanja jest stanica, u kojoj različite tekućine imaju specifične funkcije. Polazeći od tog dizajna, koristeći tehnike kapsuliranja, razvijaju se male kapsule koje sadrže sredstva za obnavljanje. Tako izrađene kapsule ugrađuju se u matrice. Njihova svrha jest popunjavanje pukotina kada se materijal ošteti.

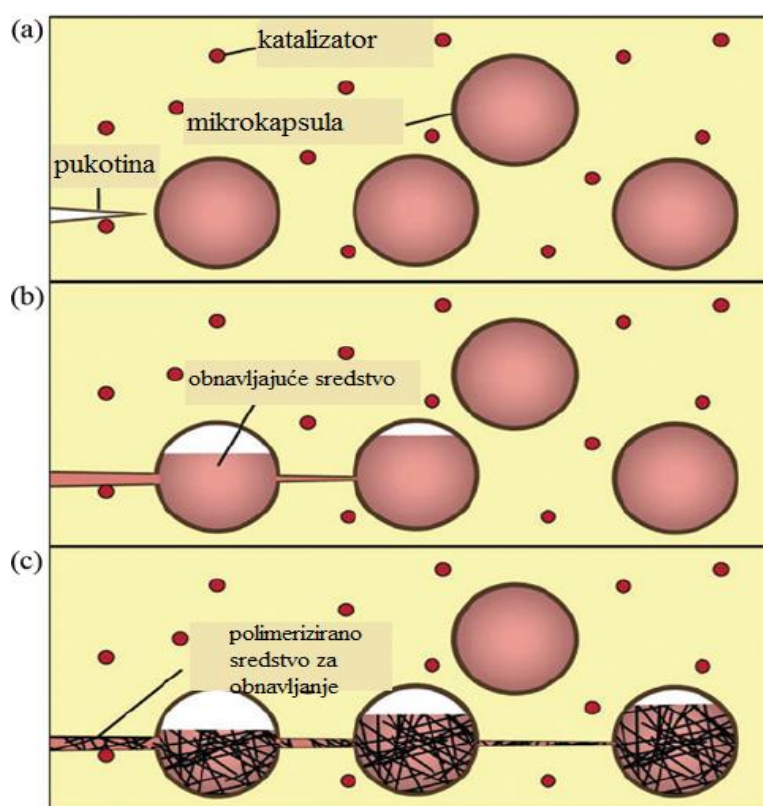
2.1. Mehanizmi obnavljanja kompozitnih materijala

2.1.1. Metatezna polimerizacija otvaranjem prstena (Ring-opening metathesis polymerisation, ROMP)

Princip djelovanja kapsuliranog samoobnovljivog materijala prikazan je na slici 2. U prototipu, kapsule veličine 50-200 μm sadrže diciklopentadien (DCPD). Matrica je izrađena od epoksidne smole. DCPD i Grubbsov katalizator dispergiraju se u polimernoj matrici tijekom formulacije materijala.[3] Grubbsov katalizator iz 1992. godine poznat je kao rutenij-karbenski kompleks strukturne formule: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)]$, gdje je $\text{R}=\text{Ph}$, a spoj iz 1995. godine poznat je kao $[\text{Ru}(=\text{CHPh})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2]$, gdje je $\text{R}=\text{Ph}$ ili Cy . Ovi katalizatori predstavljali su prvu generaciju Grubbsovih katalizatora (slika 3).[4]

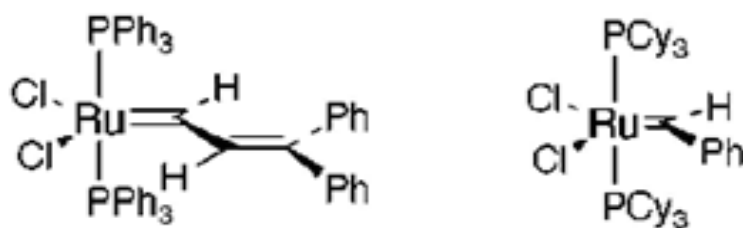
Kad se materijal ošteti i kada se pojavi pukotina, sredstvo za obnavljanje koje se nalazi u kapsulama, oslobađa se zbog puknuća stjenke omotača kapsule. Omotač kapsule, u ovom slučaju, izrađen je od poli (urea-formaldehida) (PUF) te predstavlja zaštitnu barijeru između sredstva za obnavljanje i katalizatora kako bi spriječio pojavu polimerizacije tijekom pripreme kompozita. Obnavljajuće sredstvo (diciklopentadien) ispunjava pukotinu i kruti se pomoću metatezne polimerizacije otvaranjem prstena (ring-opening metathesis polymerisation, ROMP), potaknute katalitičkim djelovanjem Grubbsovog katalizatora (slika 4). Metatezna polimerizacija otvaranjem prstena (ROMP) jest polimerizacija u kojoj se smjesa nezasićenih cikličkih monomera, uz otvaranje prstena, prevodi u monomerne jedinice koje oblikuju duge lance. Kao rezultat toga, gotovo 75 % tvrdoće oštećenog materijala može se obnoviti u roku od 48 sati na sobnoj temperaturi. Reakcijom polimerizacije (ROMP) nastaju unakrsne mreže polimera (slika 4).

Ova tehnologija je kasnije primijenjena na vlaknima ojačanim kompozitima (fibre-reinforced composites, FRC) za proizvodnju samoobnovljivih vlaknima ojačanih kompozita (self-healing fibre-reinforced composites, SHFRC). Svrha je bila obnoviti materijal matrice koji je sadržavao kapsule s obnavljajućim sredstvom. Također, razvijene su i kapsule ispunjene diciklopentadienom (DCPD) koje su ugrađene unutar kompozita ojačanih vlaknima (FRC) kako bi spriječili delaminaciju, odnosno odvajanje slojeva materijala, te povećali dugotrajnost materijala.[5] Ista metoda je korištena kod samoobnovljivih vlaknima ojačanih kompozita, za obnavljanje pukotina nastalih uslijed dugotrajnih periodičkih naprezanja.[6]

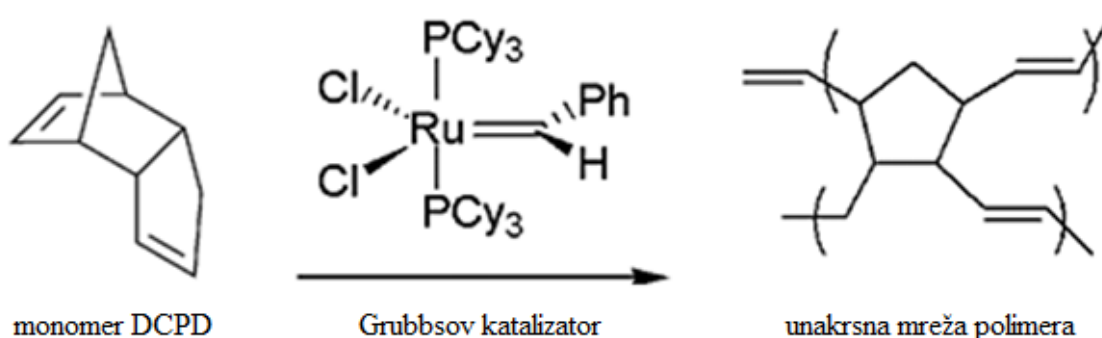


Slika 2. Prototip kapsuliranog samoobnovljivog materijala [3]

- (a) Stvaranje pukotine u matrici zbog raznih oštećenja
- (b) Pukotina trga stjenku omotača kapsule oslobađajući sredstvo za obnavljanje koje se nalazi u kapsulama; obnavljajuće sredstvo ispunjava šupljinu pukotine zbog pojave kapilarnosti
- (c) Sredstvo za obnavljanje dolazi u kontakt s katalizatorom te dolazi do ROMP reakcije



Slika 3. Prva generacija Grubbsovih katalizatora iz 1992. i 1995. godine [4]



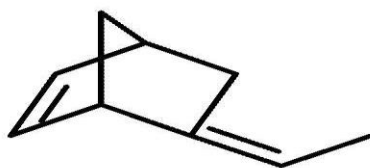
Slika 4. Grubbsov katalizator na osnovi rutenija inicira metateznu polimerizaciju otvaranjem prstena (ROMP) diciklopentadiena [3]

Kapsulirani samoobnovljivi materijali mogu se poboljšati sa različitih gledišta, među kojima je mehanizam obnavljanja najvažniji. U ovom slučaju, to znači korištenje naprednijih i boljih sredstva za obnavljanje. Postoji nekoliko nedostataka u slučaju diciklopentadiena i Grubbsovog katalizatora. Stabilnost Grubbsovog katalizatora loša je zbog njegovog niskog tališta od 153 °C. Njegova reaktivnost također je loša u slučaju dugotrajnog izlaganja kisiku i vlagi. Osim toga, njegova primjena ograničena je zbog njegove toksičnosti i visoke cijene. Diciklopentadien također ima nisko talište i zahtjeva velike količine katalizatora kako bi se mogla odvijati brza reakcija.

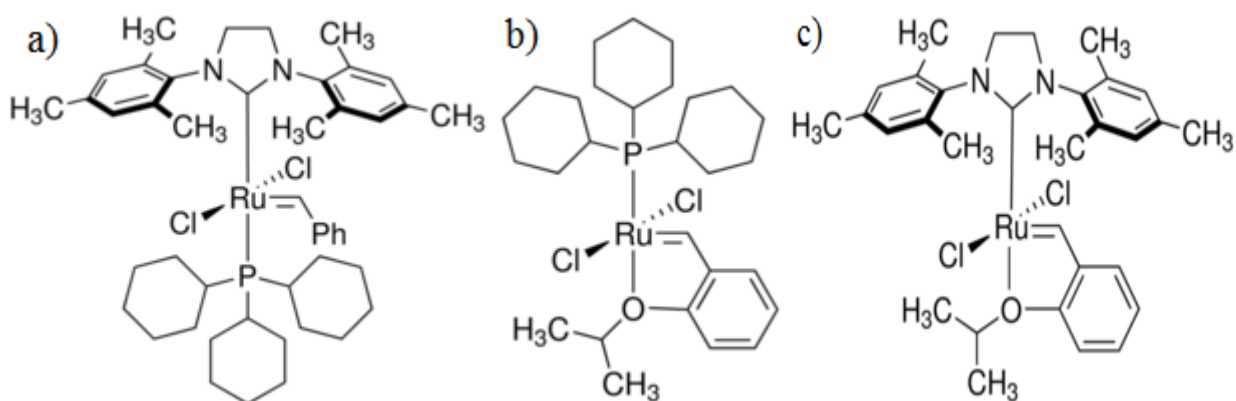
Kako bi se povećala stabilnost procesa obnavljanja, volfram-klorid (WCl_6) testiran je kao alternativni katalizator za metateznu polimerizaciju otvaranjem prstena (ROMP) zbog relativno visokog tališta pri 275 °C i niže cijene.[7] U drugom istraživanju, sredstvo za obnavljanje, diciklopentadien, zamijenjen je s mnogo isplativijim materijalom, 5-etiliden-2-norbornenom (ENB) (slika 5) koji bolje ubrzava ROMP reakciju.

Međutim, glavni nedostatak ENB-a jest u tome što je umrežena struktura slabija od polimeriziranog linearnog lanca koji se stvara kada se koristi diciklopentadien.[8] Umrežena struktura ENB-a odnosi se na duge polimerne lance koji su na određenim dijelovima međusobno umreženi. U svrhu dobivanja boljih rezultata, oba sredstva za obnavljanje, diciklopentadien te ENB, međusobno su pomiješana i kapsulirana. Nakon toga, testirano je niz uvjeta uključujući omjer miješanja, temperaturu obnavljanja i vrijeme obnavljanja koji utječu na izvedbu obnavljanja te je predložen poboljšan plan miješanja.[9]

Uzete su uobzir i druge vrste katalizatora, kao što su Grubbsov katalizator druge generacije (G2), Hoveyda-Grubbsov katalizator prve generacije (HG1) i Hoveyda-Grubbsov katalizator druge generacije (HG2) (slika 6). Ovi novi katalizatori mogu se izložiti temperaturi od 170 °C bez deaktivacije te imaju visoku djelotvornost obnavljanja. Nalaženje alternativnih sredstava za obnavljanje te katalizatora pruža više mogućnosti primjene ROMP reakcije kod samoobnovljivih materijala, osobito kod viših radnih temperatura i kada su potrebni manji troškovi.



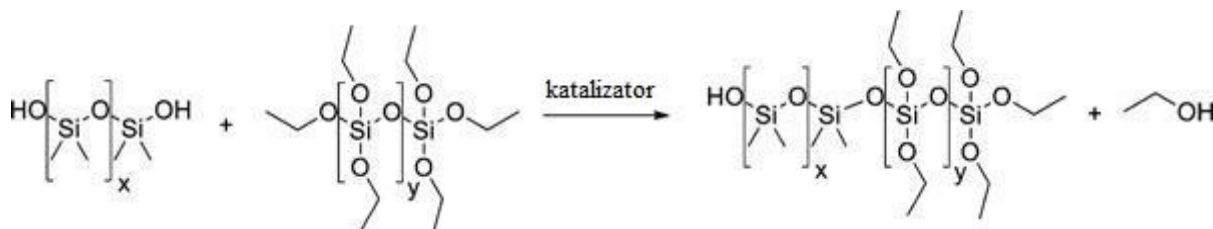
Slika 5. 5-etiliden-2-norbornen (ENB) [10]



Slika 6. a) Grubbsov katalizator druge generacije (G2); b) Hoveyda-Grubbsov katalizator prve generacije (HG1); c) Hoveyda-Grubbsov katalizator druge generacije (HG2) [11-13]

2.1.2. Polikondenzacija

Polikondenzacija je kemijski proces nastajanja polimera povezivanjem jedne ili više vrsta monomera u duge lance polimera uz oslobađanje molekula vode ili slične jednostavnih molekula (kondenzati). Polikondenzacijski mehanizam razvijen je korištenjem di-*n*-butilkositar dilaurata (DBTL) kao katalizatora te smjese poli (dimetil-siloksana) s hidroksidnom funkcionalnom skupinom na kraju polimernog lanca (HOPDMS) i poli (dietoksi-siloksana) (PDES) kao sredstvo za obnavljanje (slika 7).[14] Novi mehanizam imao je nižu djelotvornost obzirom na metateznu polimerizaciju otvaranjem prstena (ROMP). Međutim, bio je otporniji na deaktivaciju uzrokovanu zrakom i vodom, imao je niže troškove te se upravo zbog toga njegova primjena širila. Također, samoobnovljivi premazi i kompoziti ojačani utkanim vlaknima razvijeni su na osnovi ovog mehanizma.



Slika 7. Polikondenzacija: poli (dimetil-siloksan) s hidroksidnom funkcionalnom skupinom na kraju lanca (HOPDMS) reagira s poli (dietoksi-siloksanom) (PDES) uz katalizator di-*n*-butilkositar dilaurat (DBTL). Produkti reakcije su umreženi polimer i etanol (kondenzat). [14]

2.1.3. Sustavi na osnovi epoksida

Reakcije obnavljanja u sustavima na osnovi epoksida, odnosno mehanizmi obnavljanja, stekli su veću primjenu u odnosu na mehanizme metatezne polimerizacije uz otvaranje prstena (ROMP) i polikondenzacije, jer su pristupačniji. U dvokomponentnom sustavu epoksid-očvršćivač, epoksidna smola i očvršćivač odvojeno su kapsulirani i ugrađeni unutar kompozitne matrice. Kada se pojavi pukotina, obje vrste kapsula puknu te se epoksidna smola i očvršćivač pomiješaju kako bi se zatvorila pukotina.[15] Nadalje, razvijene su i kapsule koje sadrže samo otapalo ili otapalo sa epoksidnom smolom. Mehanizam obnavljanja je jednak, otapalo se oslobađa kako bi se pukotina popunila. Dodana epoksidna smola u kapsulama s otapalom promovirala je reakciju umrežavanja.[16]

2.2. Procesi izrade kompozitnih materijala

Proizvodnja kapsuliranih samoobnovljivih kompozita obično uključuje dva procesa - kapsuliranje sredstva za obnavljanje i ugradnju kapsula u matricu materijala. Postojeće tehnike kapsuliranja, koje se već koriste u prehrambenoj industriji i medicini, također se mogu koristiti za kapsuliranje sredstava za obnavljanje.

„*In situ*“ polimerizacija u emulziji ulje u vodi je najzastupljeniji i najdjelotvorniji postupak za izradu kapsula koje sadrže sredstva za obnavljanje. Dakle, to je polimerizacija monomera tijekom koje se monomeri netopljivi u vodi (ulje je opći naziv za fazu netopljivu u vodi, dakle, monomeri predstavljaju ulje) prevode u polimer, odnosno u stanje emulzije pomoću emulgatora i drugih sredstava. Tom metodom, polimerizacija monomera koji tvore omotač odvija se na površini materijala jezgre. Poli (urea-formaldehid) (PUF) je korišten kao materijal za omotač kojim se kapsulira DCPD kao sredstvo za obnavljanje.[17] Također se slična metoda koristila za kapsuliranje 5-etiliden-2-norbornena (ENB) pomoću melamin-urea-formaldehida (MUF) kao materijala za omotač.[18] Za dvokomponentni sustav na osnovi epoksida, poli (urea-formaldehid) (PUF), poli (melamin-formaldehid) (MMF) i poli (metil-metakrilat) (PMMA), mogu biti korišteni za izradu omotača. Tijekom „*in situ*“ polimerizacije u emulziji ulje u vodi, veličina kapsula ovisi o miješanju. Za manje kapsule, korišten je ultrazvuk u svrhu stvaranja nanokapsula promjera 220 nm.[19] Osim toga, pronađena je fizikalno-kemijska metoda koja može poboljšati kvalitetu kapsula: dodatak nanočestica kao što su jednostjenčane ugljikove nanocijevi ili nanočestice aluminijevog oksida u stjenku omotača, može se smanjiti promjer i hrapavost kapsula.[20]

Nadalje, korištene su i druge tehnike kapsuliranja radi priprave kapsuliranih samoobnovljivih kompozita odgovarajućih svojstava kao što su npr. topljivost i viskoznost. Provedena je međupovršinska polimerizacija za kapsuliranje di-*n*-butilkositar dilaurata (DBTL) i amina za sustave na osnovi epoksida.[21,22] Opisan je fenomen samouređenja omotača poliakrilamida, obavijenog oko polistirenske jezgre primjenom radikalske polimerizacije prijenosom atoma (atom transfer radical polymerisation, ATRP).[23] Također, omotač može biti izrađen od više vrsta materijala. Stoga, razvijen je dvoslojni omotač kako bi se toplinska stabilnost kapsule mogla poboljšati bez da utječe na izvedbu na mjestu puknuća.

Ugradnja kapsula u matrice materijala jest drugi proces koji utječe na kvalitetu obnavljanja. Ponekad pucanjem materijala, kapsule se jednostavno odvoje od matrice materijala te ne dođe do njihovog puknuća, odnosno istjecanja sredstva za obnavljanje.

Većina nedavnih istraživanja o nezadovoljavajućem ispuštanju sredstva za obnavljanje, fokusiraju se na utjecaj procesa kapsuliranja, na kvalitetu kapsula te ispuštanja sredstava za obnavljanje. Tehnike i kvaliteta ugradnje, osobito mehanička svojstva na granici omotač-matrica, trebat će detaljnije proučavati.

2.3. Mehanički učinci

U ovom poglavlju opisani su utjecaji kapsula na ukupna mehanička svojstva. Testirani su kompoziti najlona ojačani staklenim vlaknima s ugrađenim kapsulama. Zaključeno je da se vlačna čvrstoća i modul elastičnosti smanjuju. Lomna žilavost epoksida s ugrađenim kapsulama DCPD-a veća je u odnosu na čisti epoksid.[24] Međutim, kod epoksi ljepila, lomna žilavost se smanjuje dodatkom kapsula. Veličina kapsula također utječe na vlaknima ojačane kompozite te je lomna žilavost između slojeva veća ako kompoziti sadrže manje kapsule. Također materijal omotača mikro kapsula nema nikakvu značajnu ulogu u definiranju mehaničkih svojstava kompozita.

2.4. Analiza izvedbe obnavljanja

U Tablici 1. prikazan je sažetak glavnih izvedbi obnavljanja kapsuliranih samoobnovljivih materijala. Važno je napomenuti da određena kvaliteta obnavljanja nije garantirana čak iako su primijenjeni isti mehanizmi i uvjeti obnavljanja. Razlog tome su različito područje primjene, svojstva materijala matrice i tehnike proizvodnje. Svrha ove tablice je opisati raspon mogućih ishoda koji se mogu postići korištenjem određenih mehanizama, te predstaviti ideju o potencijalu kapsuliranih samoobnovljivih kompozita.

Djelotvornost obnavljanja kapsuliranih materijala s obnavljanjem svojstava ovisi o mehanizmu obnavljanja, strukturnim i dinamičkim faktorima te se računa prema formuli:

$$\eta = \frac{f_{Obnovljeno} - f_{Oštećeno}}{f_{Neoštećeno} - f_{Oštećeno}} \times 100 \% \quad (1)$$

gdje se f odnosi na bilo koje svojstvo kojim se može računati kvaliteta obnavljanja.

Tablica 1. Sažetak izvedba obnavljanja kapsuliranih samoobnovljivih materijala

MEHANIZAM	DJELOTVORNOST OBNAVLJANJA	VRIJEME OBNAVLJANJA	BROJ CIKLUSA OBNAVLJANJA	UVJETI OBNAVLJANJA	MATERIJAL MATRICE
DCPD + Grubbsov katalizator	75 – 100 %	10 – 48 h	1	sobna temperatura	epoksid
DCPD + WCl_6	20 - 64,9 %	24 h	1	22 – 50 °C	epoksid
ENB + Grubbsov katalizator	45 % i 80 %	48 h	1	sobna temperatura i 80 °C	epoksid
ENB/ DCPD + Grubbsov katalizator	85 %	48 h	1	sobna temperatura	epoksid
ENB + Hoveyda Grubbsov katalizator	95 %	2 h	1	170 °C	epoksid
HOPDMS i PDES	100 %	48 h	1	150 °C	epoksid + FRC
Epoksid i otapalo	82 – 100 %	24 h	1	sobna temperatura	epoksid
Epoxy + merkaptan	104 %	24 h	1	20 °C	epoksid

Kapsulirani samoobnovljivi materijali imaju sposobnost obnavljanja malih i umjerenih pukotina u jednom ciklusu obnavljanja. Metatezna polimerizacija otvaranjem prstena (ROMP) diciklopentadiena (DCPD) pomoću Grubbsovog katalizatora kao osnovni mehanizam, ima djelotvornost obnavljanja od 75% u 48 sati. Djelotvornost obnavljanja velikim dijelom ovisi o koncentraciji katalizatora.[25] Cjelovito obnavljanje može se postići kada je koncentracija Grubbsovog katalizatora naprema koncentraciji diciklopentadiena veća od 10:1. Međutim, očito je da će to značajno povećati cijenu.

Također, povećani broj kapsula unutar materijala matrice može uvelike utjecati na mehanička svojstva cjelokupnog kompozitnog sustava. Volfram-klorid (WCl_6), alternativa Grubbsovog katalizatora, ima relativno nisku djelotvornost obnavljanja pri sobnoj temperaturi.

Što se tiče 5-etiliden-2-norbornena (ENB), nije djelotvoran kada se koristi sam, ali mu djelotvornost značajno raste kada se pomiješa s diciklopentadienom (DCPD). Povećanje temperature u kombinaciji s korištenjem Hoveyda-Grubbsovog katalizatora također će uvelike poboljšati sposobnost obnavljanja i smanjiti vrijeme obnavljanja.

Osim mehanizama na temelju ROMP reakcije, smjese poli (dimetil-siloksana) s hidroksidnom funkcionalnom skupinom na kraju polimernog lanca (HOPEMS) i poli (dietoksi-siloksana) (PDES) sa katalizatorom di-*n*-butilkositar dilauratom, pokazale su veliki potencijal kada je temperatura obnavljanja je visoka. Samoobnovljivi dvokomponentni sustavi epoksid-otapalo i epoksid-očvršćivač imaju veliku primjenjivost, veliku djelotvornost i blage uvjete obnavljanja. Razvijeni su i sustavi na osnovi epoksida koji su u mogućnosti postići djelotvornost veću od 100%. [26] Dokazan je i brzi dvokomponentni sustav epoksid-očvršćivač, u kojem obnavljanje može biti aktivirano odmah te vrijeme obnavljanja iznosi desetak sekundi. Svi ovi mehanizmi obnavljanja pridonose značajnoj raznolikosti u ovom polju te novim mogućnostima za dizajn pametnih materijala.

Međutim, kao što se vidi u Tablici 1., izvedba obnavljanja nije u potpunosti određena mehanizmima. Temperatura i vrijeme obnavljanja također igraju ključnu ulogu u procesu obnavljanja. Ovi i ostali faktori koji utječu na proces mogu se podijeliti u dvije kategorije: strukturni i dinamički faktori.

Strukturni faktori:

a) Veličina kapsule, debljina omotača kapsule i hrapavost

Veličina kapsule i debljina kapsule direktno utječu na puknuće i pokretanje reakcije obnavljanja. U veće kapsule stane više obnavljajućeg sredstva te se tako mogu zatvoriti i obnoviti veće pukotine. Također, kapsula će prije i lakše puknuti ako je omotač tanji. Općenito, želi li se osigurati uspješan proces obnavljanja, stjenka omotača kapsule mora biti tanka i hrapava, a veličina kapsule trebala bi biti dovoljno velika kako bi se osigurala dovoljna količina sredstva za obnavljanje.

b) Disperzija kapsula

Sposobnost sredstva za obnavljanje ovisi i o količini kapsula dispergiranih unutar matrice. Općenito, što je više lokalno dispergiranih kapsula, više će obnavljajućeg sredstva biti dostupno i lokalno obnavljanje bit će djelotvornije.

Dinamički faktori:

a) Temperatura, tlak i vrijeme obnavljanja

Uz višu temperaturu, viši tlak i duže vrijeme obnavljanja, izvedba obnavljanja će se poboljšati. Na primjer, poli (dimetil-siloksan) s hidroksidnom funkcionalnom skupinom na kraju polimernog lanca (HOPEMS) i poli (dietoksi-siloksan) (PDES) samoobnovljivi sustavi mogu postići samo djelotvornost od 24 % kada je uzorak izložen temperaturi od 50 °C tijekom 24 sata, u odnosu na postignutu 100 %-tnu djelotvornost na temperaturi od 150 °C za vrijeme obnavljanja koje iznosi 48 sati.

b) Starenje

Izvedba obnavljanja nije konstantna. Na primjer, testiranjem efekta starenja, utvrđeno je da je djelotvornost smanjena sa 77 % za svježije uzorke, na 13 % za uzorke koji su stajali na sobnoj temperaturi 77 dana.

Strukturni i dinamički faktori te sredstva za obnavljanje odlučuju o izvedbi obnavljanja. Također, postoji negativan utjecaj na mehanička svojstva, kod uvođenja kapsula u matricu. Ako struktura kapsule značajno smanjuje mehanička svojstva materijala matrice te čini da materijal više nije u stanju zadovoljiti mehaničke zahtjeve, onda funkcija samoobnavljanja nema nikakvu ulogu. Razlika između izvedbe obnavljanja i mehaničke izvedbe određuje buduće trendove, koji će biti pomnije analizirani u Poglavlju 4.

3. VASKULARNI MATERIJALI ZA OBNAVLJANJE SVOJSTAVA

Kada bi vaskularni samoobnovljivi kompoziti u biološkom svijetu oponašali proces obnavljanja na makro razini, onda bi se takav proces mogao usporediti sa vaskularnim i cirkulacijskim sustavima kod ljudi ili životinja. Obnavljajuće sredstvo u samoobnovljivim kompozitima, zahvaljujući cirkulacijskom sustavu, ima kontinuirani dotok te tako može konstantno ispunjavati vaskularnu mrežu.

3.1. Mehanizmi obnavljanja kompozitnih materijala

U devedesetim godinama prošlog stoljeća, razvijene su šuplje staklene cijevi koje su se koristile kao spremnici za epoksid (obnavljajuće sredstvo). Naime, kada bi šuplja staklena cijev puknula, obnavljajuće sredstvo ispunilo bi pukotinu te bi se ukrutilo. Ova šuplja vlakna predstavljala su jednodimenzionalne (1D) spremnike. Staklene cijevi dimenzija vanjskog promjera od 15 μm i unutarnjeg promjera od 5 μm ugrađivane su u kompozite (kompoziti ojačani vlaknima, FRC).[27] Također, dokazano je da negativni utjecaji na mehanička svojstva materijala matrice mogu se smanjiti ako se reducira veličina cjevčica. Cjevčice su se punile obnavljajućim sredstvom stvaranjem podtlaka (vakuuma).[28] Nadalje, šuplja staklena vlakna promjera 60 μm , punila su se mješavinom obnavljajućih sredstava i UV fluorescentnom bojom kako bi se mogao pratiti proces obnavljanja.[29] Ova istraživanja omogućila su stvaranje prototipa jednodimenzionalnih (1D) samoobnovljivih kompozita sa šupljim vlaknima, koja su služila kao spremnici obnavljajućeg sredstva te koja su bila dio ojačanog materijala.

U 2007. godini razvijeni su trodimenzionalni (3D) vaskularni materijali s obnavljanjem svojstava.[30] Mehanizam obnavljanja temeljio se na ROMP reakciji DCPD-a potaknutoj Grubbsovim katalizatorom, koji je prethodno detaljnije objašnjen (2.1.1.). Djelotvornost obnavljanja varirala je od 30 % do 70 % ovisno o različitim ciklusima obnavljanja. Iako je djelotvornost obnavljanja bila niža u odnosu na mehanizme obnavljanja kapsuliranih samoobnovljivih materijala koji su tada bili dostupni, ovo je bio prvi put da je samoobnovljiv kompozit imao sposobnost obnavljanja u više ciklusa.

Mehanizmi obnavljanja za vaskularne samoobnovljive kompozite slični su onima za kapsulirane kompozite. Za 1D vaskularne mreže, obnavljajuće sredstvo može biti jednokomponentno cijanoakrilatno ljepilo ili recimo dvokomponentni sustav na osnovi epoksidne smole.

Nadalje, iako su za 3D vaskularne mreže prvotno bile razvijene ROMP reakcije, kasnije je također razvijena i dvodijelna samoobnovljiva mikrovaskularna mreža na osnovi epoksida. Na taj način su prvi puta izrađene dvije izolirane 3D vaskularne mreže ugrađene u isti materijal matrice. Također, u svakoj se mreži nalazila različita tekućina.[31] Kako bi se osigurala dobra tecivost i stabilnost, izbor obnavljajućih sredstava mora biti rigorozan. Trebalo bi se uzimati u obzir određeni broj novih faktora kao što su močenje površine i viskoznost, iako takav izbor može utjecati na dizajn i razvoj vaskularne mreže.

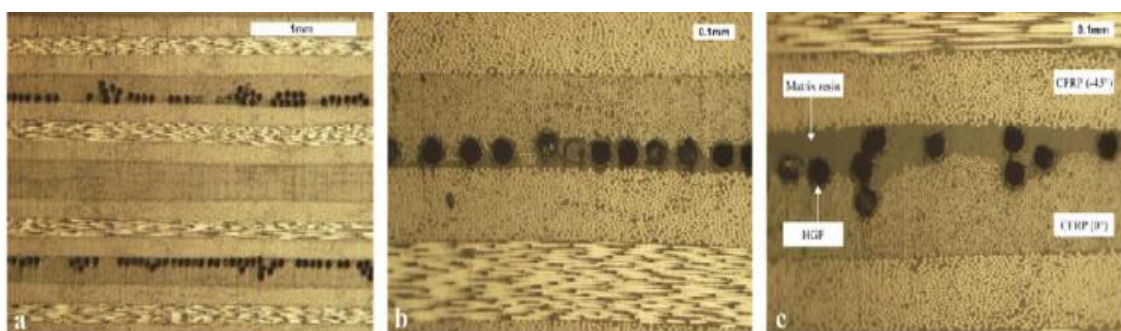
Vaskularna struktura je također primijenjena u razvoju samoobnovljivih vlaknima ojačanih kompozita (self-healing fibre-reinforced composites, SHFRC). Šuplja staklena vlakna ugrađivala su se unutar kompozita ojačanim vlaknima i na taj se način stvarala vaskularna mreža. Također je provedeno slično istraživanje kod FRC kompozita koji sadrže šuplja staklena vlakna. Ugradnjom vaskularnih slojeva dobivena je takozvana „sendvič“ struktura koja je predstavljala alternativu za ugradnju vaskularnih mreža.[32] ROMP reakcija kod vaskularnih materijala bazirana na DCPD-u i Grubbsovom katalizatoru je istraživana zbog svog potencijala kod premaza. Sustav vaskularnih mreža za samoobnavljanje je također primijenjen kod cementnih materijala sa samoobnovljivim svojstvima.

3.2. Procesi izrade kompozitnih materijala

Iako vaskularni samoobnovljivi kompoziti imaju slične mehanizme obnavljanja kao i kapsulirani samoobnovljivi kompoziti, istraživanja mehanizama razvijala su se sporo zbog nerazvijenih tehnika izrade. Razlog tome je zadovoljavanje najvažnijih uvjeta koji čine vaskularnu strukturu pogodnom za samoobnavljanje (mali promjeri cijevi, široko područje prostiranja mreže vlakana, odgovarajuća tvrdoća cijevi i dobra povezanost mreže). Dakle, uzimajući u obzir sve najbitnije uvjete istovremeno, bilo je jako teško razviti odgovarajuće tehnike izrade takvih kompozita. Prema tome, kod kapsuliranih samoobnovljivih materijala veći dio istraživanja bio je fokusiran na razvoju novih mehanizama za poboljšanje djelotvornosti obnavljanja, dok kod vaskularnih samoobnovljivih materijala najbitniji su bili procesi izrade vaskularnih kompozita. U ovom su dijelu kategorizirane i analizirane određene metode izrade.

3.2.1. Šuplja vlakna

Na slici 8. prikazani su vaskularni samoobnovljivi kompoziti ojačani vlaknima (self-healing fibre-reinforced composites, SHFRC).[33] Jedna od metoda izrade takvih kompozita jest ugradnja cijevi, koje sadrže obnavljajuće sredstvo, u matricu. Šuplja vlakna djeluju kao izolacijski sloj između obnavljajućeg sredstva i matrice. Kada se materijal ošteti, određena vlakna puknu i oslobađaju sredstvo za obnavljanje. Proces ugradnje šupljih vlakana u matricu sličan je onom procesu ugradnje kod materijala ojačanih vlaknima (FRC). Kada su šuplja vlakna postavljena paralelno s vlaknima kompozita, mehanički učinak šupljih vlakana na materijal matrice je malen. Međutim, glavni nedostatak ugradnje šupljih vlakana jest što dizajn ne doprinosi povezanosti mreža te je ponovno punjenje otežano.



Slika 8. Šuplja vlakna ugrađena u kompozite [33]

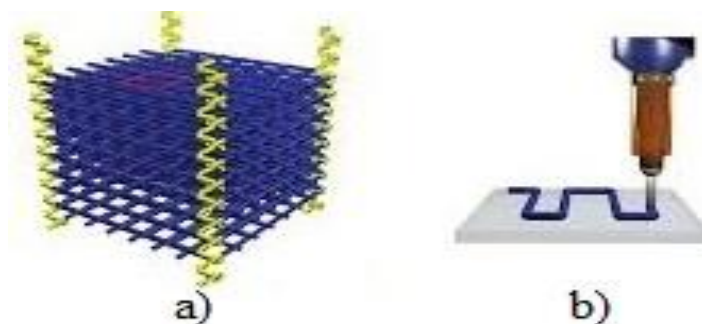
3.2.2. Skelet/vlakna za kratkoročnu primjenu

Skelet/vlakna za kratkoročnu primjenu predstavljaju 3D strukture izrađene od materijala jednostavnih za odstranjivanje, otapanje ili razgradnju. Takve strukture se ugrađuju unutar polimernog materijala matrice te moraju ostati nepromijenjene tijekom procesa obnavljanja. Nakon što se polimerni materijal potpuno obnovi, skelet za kratkoročnu primjenu odstranjuje se ručno ili jednostavnije, povećanjem temperature ili mijenjanjem pH okoline u svrhu promjene stanja ugrađenog skeleta. Uklanjanjem vlakana za kratkoročnu primjenu ostaje šuplja mikrovaskularna mreža unutar materijala matrice. Na primjer, za izgradnju jednolinijskih kanala, unutar materijala matrice ugrađuju se ravna čelična žica ili najlonska vlakna. Nakon obnove oštećenog materijala, žica ili vlakno imaju slabu povezanost sa materijalom matrice te se na taj način mogu ukloniti ručno, ostavljajući šuplje kanale. Međutim, ova metoda može biti korištena samo za izradu 1D šupljih struktura unutar kompozita te proces uklanjanja skeleta/vlakna za

kratkoročnu primjenu može prouzročiti nevidljivu štetu. Za izradu složenih 3D struktura, primijenjene su slijedeće metode.

(1) 3D tiskanje skeleta za kratkoročnu primjenu (Aditivna proizvodnja)

Metoda 3D tiskanja (aditivne proizvodnje) pomoću materijala za izradu 3D skeleta prvotno je bila razvijena korištenjem robotskog depozicijskog uređaja.[34,35] Glava za ispis (tiskanje) robotskog uređaja vršila je odlaganje sloj na sloj organskog parafinskog materijala za izradu 3D skeleta u tri dimenzije, precizno formirajući uzorak, odnosno mikrovaskularnu mrežu za kratkoročnu primjenu, kao što je prikazano na slici 9. Dakle, nakon ugradnje skeleta u polimernu matricu, sustav se zagrijavao do 60 °C pod laganim vakuumom kako bi se uklonio rastaljeni materijal, ostavljajući tako unutar matrice šuplju mikrovaskularnu mrežu. Ovom tehnikom bilo je moguće izraditi skelet promjera od 10 do 300 μm . Također su i drugi materijali za izradu 3D skeleta bile uzete u obzir, poput mješavine od 60 % vazelina i 40 % mikrokristalnog voska. Međutim, teško je odstraniti rastaljene materijale za kratkoročnu primjenu iz vaskularnih mreža. Uvijek postoje ostaci kada su promjeri vlakana mali te tekućine zaostaju u mreži zbog viskoznih sila.

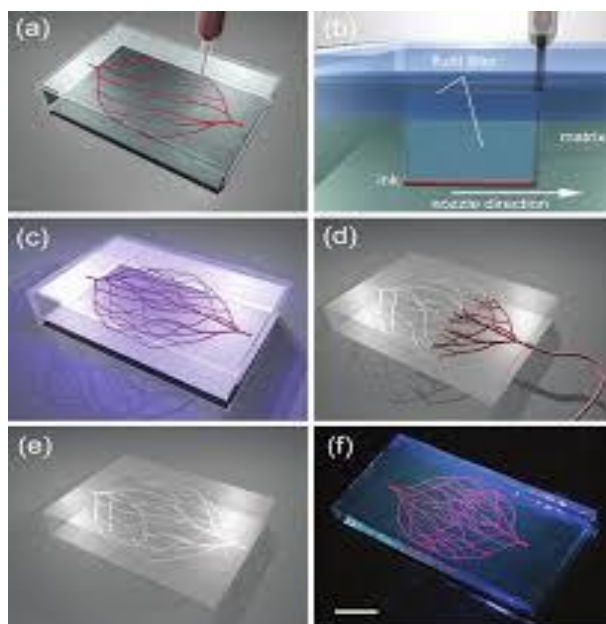


Slika 9. a) skelet za kratkoročnu primjenu; b) 3D tiskanje pomoću mlaznice [35]

Polimer mliječne kiseline, polilaktid (PLA) predstavlja dobru opciju za materijale za kratkoročnu primjenu jer se nakon toplinske depolimerizacije na visokim temperaturama pretvara u plin. Dakle, 3D tisak polilaktida koristi se za izradu struktura za kratkotrajnu primjenu.[36] No, visoke temperature za vrijeme procesa odstranjivanja materijala za kratkoročnu primjenu, mogu biti štetne za materijal matrice. Stoga, razvijen je katalitički reakcijski sustav baziran na katalizatorima poput kositar(II) oksalata koji ubrzavaju reakciju depolimerizacije polilaktida (PLA) sa 1 %/h na 25

%/h (maseni udio po satu), spuštajući temperaturu depolimerizacije otprilike za 100 °C. Dakle, mješavina PLA i katalizatora tiskala se kako bi se formirale strukture za kratkoročnu primjenu.

Ako toplina na uzorcima nije jednako raspodijeljena kako bi se uklonila PLA komponenta, lokalni depolimerizirani monomeri mogu ostati unutar kompozita i prouzročiti visoki tlak koji može oštetiti uzorke. Nadalje, u nedavnom istraživanju je također prikazan poboljšani tiskani uzorak, koji se promijenio s jednostavnog i periodičnog na biomimetički uzorak sličan nervaturi, odnosno žilicama na lišću, kao što je prikazano na slici 10.[37] Različiti promjeri mreže ostvareni su mijenjanjem tlaka u mlaznici. Kako bi se poboljšala djelotvornost tiskanja, razvijen je niz multi mlaznica za tiskanje većeg broja linija istovremeno.[38]

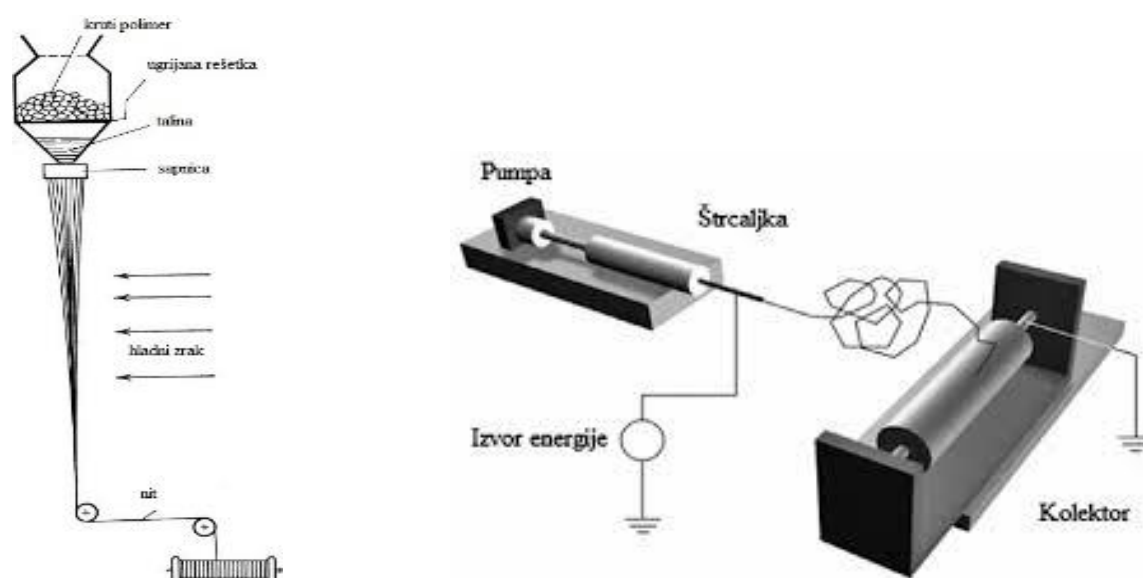


Slika 10. 3D tiskanje biomimetičkog uzorka [37]

(2) Ispredanje iz taline i elektroispredanje

Ispredanje iz taline i elektroispredanje su postupci stvaranja vlakana iz tekuće faze. Čvrsti polimerni materijal, prevodi se taljenjem u tekuću fazu i protiskuje se kroz uske otvore mlaznice, u medij za skrućivanje, pri čemu se stvaraju tanke niti – vlakna (slika 11).[39,40] Nakon toga, materijal matrice prelijeva se preko stvorenih vlakana. U određenom vremenu i pri određenim uvjetima (npr. određena temperatura, odležavanje u nekom otapalu), vlakana se razgrađuju te unutar matrice ostaju prazni kanali. Slična metoda korištena je za stvaranje vaskularnih struktura unutar želatine koristeći šelak (prirodnu smolu) kao materijal za kratkoročnu primjenu.

Elektroispredanje se također koristi za izradu vlakana za kratkoročnu primjenu. Dakle, polimer se ispreda i oblikuje u električnom polju stvorenom između dviju elektroda (slika 11). U bliski kontakt s jednom elektrodom dovodi se tanki film otopine polimera. Zbog elektrostatskog nabijanja, tekućina se rasprši u kapljice. Uslijed privlačenja druge elektrode, kapljice se deformiraju u vlaknati oblik i usmjeravaju prema toj elektrodi. Na tom putu otapalo isparava i vlakna se skrutnu.[41] Primjerice, kao materijal za vlakna korišten je polisaharid (pululan). Vlakna promjera 3 μm ugrađivana su unutar epoksidne matrice. Pululan se razgradio kada je temperatura dosegla 250 °C. Naime, pomoću elektroispredanja može se izgraditi vaskularna struktura prema modelu jezgra-omotač, izostavljajući proces razgradnje vlakana za kratkoročnu primjenu i nadopunu sredstva za obnavljanje. Tijekom elektroispredanja, obnavljajuće sredstvo, diciklopentadien (DCPD) nalazilo se unutar omotača građenih od poliakrilonitrila. Ugradnjom takvih vlakana u materijal, pri oštećenju materijala, poliakrilonitrilni omotači pucaju i otpuštaju obnavljajuće sredstvo DCPD koje popunjava pukotinu.



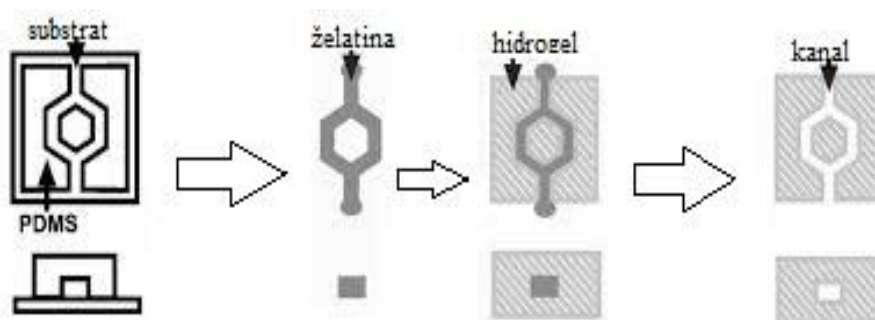
Slika 11. Ispredanje iz taline i elektroispredanje [40,41]

Koristeći ispredanje iz taline i elektroispredanje, proces izrade vlakana malih promjera je jednostavan i brz. No, ove metode se koriste samo za stvaranje pojedinačnih vlakana za kratkoročnu primjenu tako da je ugradnja vlakana u određeni uzorak moguća samo ručno. Vlakna izrađena na modelu jezgra-omotač povoljna su za proizvodnju samoobnovljivih materijala. Međutim, ova metoda se ne može koristiti za izradu međusobno povezanih mreža, obnavljajuće sredstvo ne može se nalaziti unutar vlakna te njegova nadopuna nije moguća.

U tom slučaju, materijal se ponaša više kao poboljšana verzija kapsuliranog samoobnovljivog materijala, nego vaskularni samoobnovljivi materijal.

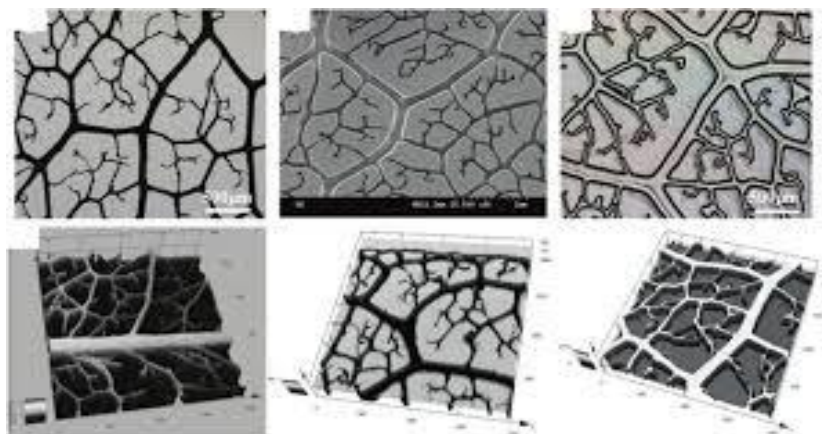
(3) Reprodukcija postojećih uzoraka

Soft litografija je skup tehnika koje se temelje na tiskanju, oblikovnju i utiskivanju. Osnovna karakteristika soft litografije jest formiranje kontakta na molekulskoj razini između pečata i substrata.[42] Koristi se za izradu mikrokanala na čipovima, a slična metoda se također može koristiti za izradu mikrovaskularnih mreža kod samoobnovljivih materijala. Dakle, postoji metoda kojom je moguće izraditi šesterokutne strukture, koristeći želatinu kao materijal za kratkoročnu primjenu (slika 12). Ova metoda započinje izradom uzorka/substrata vaskularne strukture, izrađenog primjerice od stakla. Nakon toga slijedi reprodukcija uzorka korištenjem poli (dimetil-siloksana) (PDMS) pečata. Dakle, tako se stvara "negativnu" verziju strukture na substratu. Zatim se želatinom puni udubljenje u novoizrađenom substratu. Kad se želatina ukruti, uklanja se iz substrata te se ugrađuje u hidrogel. Nakon zagrijavanja, želatina se tali, a u hidrogelu ostaje mikrovaskularna mreža.[43] Promjer kanala može biti čak malih 6 μm .



Slika 12. Izrada mikrokanala korištenjem soft litografije [43]

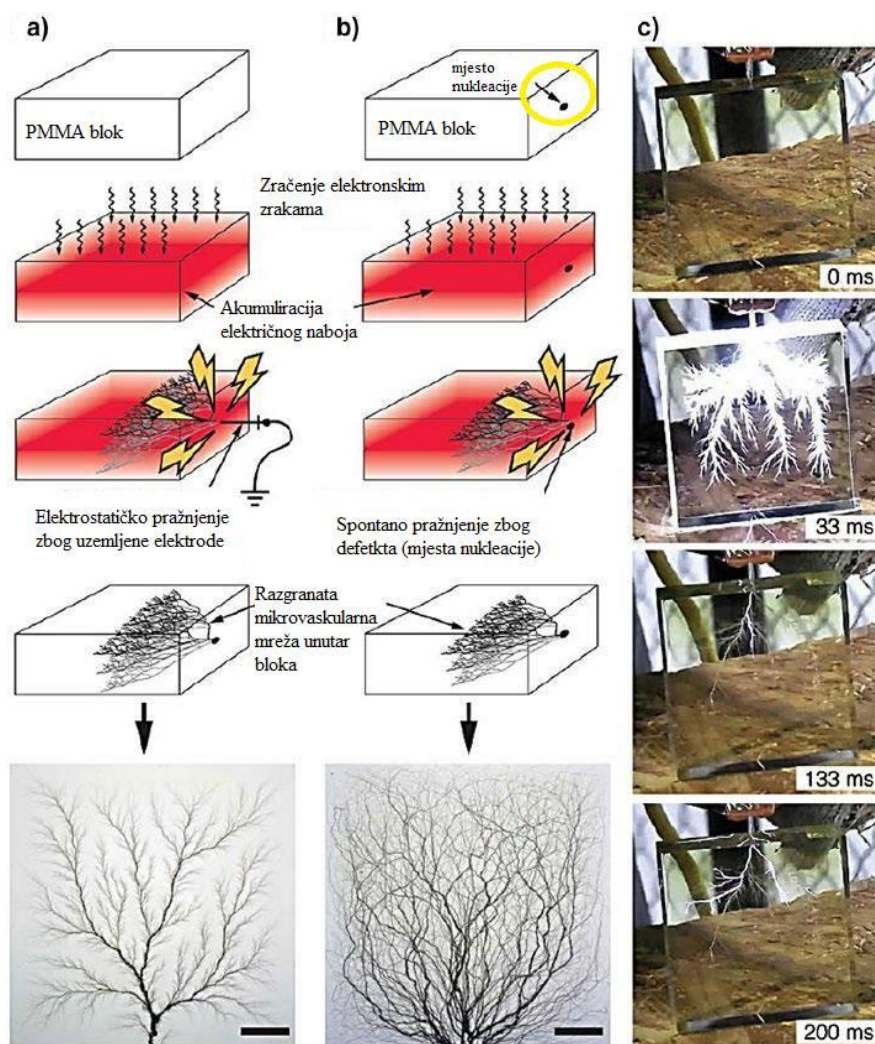
Mnogo prirodnih sustava ima također prigodne strukture koje se mogu direktno reproducirati koristeći PDMS. Dakle, postoji slična metoda reprodukcije nervature (žilica na lišću), u svrhu izrade međusobno povezanih vaskularnih mreža (slika 13).[44] Reprodukcijska postojećih uzoraka može se kombinirati i sa ostalim metodama izrade (npr. ispredanjem iz taline). Ova tehnika pogodna je za masovnu proizvodnju, zato što je najbrži način za precizno kopiranje velikih i kompleksnih mreža. Međutim, ovaj je proces kompleksan i nedjelotvoran za izradu samo jednog proizvoda.



Slika 13. Reprodukcijska nervature (žilica na lišću) [44]

3.2.3. Elektrostatičko pražnjenje

Elektrostatičko pražnjenje je vjerojatno najbrža metoda izrade mikrovaskularnih mreža na temelju struktura prirodnih sustava. Dakle, poli (metil-metakrilat) (PMMA) (uzorak) zrači se elektronskim zrakama, uzrokujući akumulaciju električnog naboja unutar materijala. Uzorak (blok) uzemljuje se te na taj način dolazi do elektrostatičkog pražnjenja koje stvara razgranatu mikrovaskularnu mrežu unutar bloka (slika 14 a)). Međutim, uvođenjem defekta na površinu bloka, defekt postaje mjesto nukleacije, omogućuje se spontano pražnjenje pri izlaganju bloka elektronskim zrakama (slika 14 b)).[45] Promjer kanala varirao je od 10 do 500 μm . Ova metoda je pogodna za brzu i djelotvornu izradu vaskularnih mreža svih veličina. No, uzorak koji se izrađuje nije moguće kontrolirati, što rezultira nepredvidivom kvalitetom mreže. Stoga, ova metoda zahtjeva daljnje istraživanje, ponajviše u vezi izvedbe.



Slika 14. Izrada vaskularne mreže pomoću elektrostatičkog pražnjenja: a) pražnjenje zbog uzemljenje elektrode; b) spontano pražnjenje zbog defekta (mjesto nukleacije) [45]

3.2.4. Lasersko graviranje

Lasersko graviranje koristi za izradu mikrokanala u mikročipovima. Ovi kanali mogu djelovati kao žile/vlakna u vaskularnim sustavima. Dakle, za izradu mikrokanala u poli (dimetil-siloksan) (PDMS) bloku može se koristiti **Nd:YAG laser** (laser s krutom jezgrom koji se sastoji od štapića itrij-aluminijevog granata (YAG), dopiranog atomima neodija ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)).[46] Laseri se mogu koristiti direktno na polimernom materijalu za proizvodnju kompliciranih dvodimenzionalnih (2D) uzoraka, dok je za izradu 3D struktura još uvijek potrebno daljnje istraživanje.

Tablica 2. Značajke procesa izrade vaskularnih mreža

	1D šuplja vlakna	Ravna vlakna	3D tiskanje	Ispređanje	Reprodukcija	Elektrostatičko pražnjenje	Lasersko graviranje
1D kanali	da	da	da	da	da	nepredvidivo	da
2D kanali	ne	ne	da	da	da	nepredvidivo	da
3D kanali	ne	ne	da	da	da	nepredvidivo	ne
Međusobna povezanost kanala	ne	ne	da	da	da	da	da
Ponovno punjenje obnavljajućeg sredstva	moguće, ali teško izvedivo	moguće, ali teško izvedivo	jednostavno	moguće, ali teško izvedivo	jednostavno	jednostavno	jednostavno
Veličina	10–500 μm	10–500 μm	10–500 μm	5–300 μm	ovisi o uzorku koji se reproducira	20–300 μm	ovisi o veličini laserske zrake
Vrijeme izrade	brzo	brzo	srednje brzine	srednje brzine	sporo	brzo	brzo
Mogućnost oštećenja	mala	velika	mala	mala	mala	velika	mala

3.3. Mehanički učinci

Za vaskularne sustave, testirana je vlačna čvrstoća kompozita ojačanih vlaknima (fibre-reinforced composite, FRC) koji sadrže vaskularnu mrežu u obliku „vala“ izrađenu koristeći polilaktidna (PLA) razgradiva vlakna. Zaključeno je da vaskularni kanali imaju minimalni učinak na vlačnu čvrstoću kada su vlakna pravilno raspoređena (orijentirana).[47] Također, dokazano je da šuplja vlakna koja su položena uzduž kompozitnog materijala ne uzrokuju nikakve ili vrlo male promjene (manje od nekoliko posto) modula elastičnosti unutar materijala. Tlačna čvrstoća vlaknima ojačanog kompozita (FRC) u kojem su ugrađene šuplje 1D cijevi, smanjuje se od 13 % do 70 % ovisno o različitim dimenzijama cijevi.[48]

3.4. Analiza izvedbe obnavljanja

Dakle, postoje dvije bitne smjernice za izradu vaskularnih struktura: (1) davanje sposobnosti samoobnavljanja kompozitima ojačanim vlaknima (FRC), i (2) postizanje samoobnavljanja kroz veći broj ciklusa. Sažetak glavnih izvedbi obnavljanja prikazan je u Tablici 3. Za vaskularne samoobnovljive kompozite, djelotvornost obnavljanja manja je od 80 % u većini slučajeva. Postotak je relativno nizak u usporedbi sa kapsuliranim samoobnovljivim kompozitima, kod kojih je u nekoliko istraživanja postignuta djelotvornost viša od 100 %. Kao što je vidljivo u tablici, različiti mehanizmi obnavljanja ne postižu značajnu razliku kod djelotvornosti, dok strukturni i dinamički faktori, utječu na poboljšanje izvedbe obnavljanja.

Strukturni faktori:

a) Veličina i hrapavost cijevi

Veličina i hrapavost unutarnje površine cijevi određuju djelotvornost toka tekućine unutar vaskularnog sustava. Dakle, cijevi većih dimenzija imaju veću sposobnost pružanja adekvatne količine obnavljajućeg sredstva kod stvaranja većih pukotina.

b) Raspored vaskularne mreže

Proces obnavljanja potaknut je pucanjem vaskularne mreže. Stoga, kako bi se postigla veća vjerojatnost ispuštanja obnavljajućeg sredstva, mreža bi trebala imati veliku pokrivenost površine. Međutim, preveliki volumen šupljih struktura unutar kompozita stvara negativne utjecaje na mehanička svojstva materijala. Dakle, neophodna je ravnoteža između prihvatljive pokrivenosti i kompaktne strukture uzorka.

Dinamički faktori:

a) Temperatura i vrijeme obnavljanja

Za dvokomponentne sustave na osnovi epoksida, pogodne su visoke temperature i dugo vrijeme obnavljanja u svrhu postizanja visoke djelotvornosti. Na primjer, za isto vrijeme obnavljanja, djelotvornost se poveća sa 24 % na 74 % porastom temperature sa 30 °C na 70 °C. Temperatura je zajednički faktor kapsuliranih i vaskularnih sustava za obnavljanje.

b) Hidraulički tlak i proces miješanja

Hidraulički tlak unutar vaskularne mreže određuje količinu odtoka obnavljajućeg sredstva u materijal i kvalitetu miješanja višekomponentnog obnavljajućeg sredstva. Visoki hidraulički tlak unutar kanala omogućuje kontinuirani odtok sredstva za obnavljanje u pukotinu. Naime, kada se primjenjuje dvokomponentni sustav na osnovi epoksida kao obnavljajuće sredstvo, epoksidna smola i očvršćivač dolaze do međusobnog kontakta u samoj pukotini. Obzirom da do miješanja dviju viskoznih tekućina dolazi na njihovoj dodirnoj površini, njihov omjer miješanja teško je kontrolirati. Primjenom određene strategije pumpanja u slučaju miješanja viskoznih tekućina, moguće je uvećati djelotvornost sa 50 % na skoro 100 %.

c) Ostali faktori

Drugi faktori poput vlage i kisika mogu također utjecati na izvedbu obnavljanja. Kod kapsuliranih materijala, velik broj istraživanja uzima u obzir utjecaj okoline. Dakle, ovi bi faktori također trebali vrijediti i za vaskularne samoobnovljive kompozite, no to još nije dokazano. Kao i kod kapsuliranih samoobnovljivih materijala, strukturni i dinamički faktori te obnavljajuća sredstva određuju izvedbe obnavljanja. Međutim, razne mreže i kanali mogu znatno više utjecati na mehaničku izvedbu nego kapsule. Ovi problemi stoga određuju i buduće trendove, analizirane u Poglavlju 4.

Tablica 3. Sažetak izvedba obnavljanja vaskularnih samoobnovljivih materijala

MEHANIZAM	DJELOTVORNOST OBNAVLJANJA	BROJ CIKLUSA OBNAVLJANJA	UVJETI OBNAVLJANJA	MATERIJAL MATRICE
DCPD + Grubbsov katalizator	70 %	7	12 h, 25 °C	epoksid
Epoksidna smola + očvršćivač	60 – 90 %	30	48 h, 30 °C	epoksid
Epoksidna smola + očvršćivač	27 % i 74 %	1	6 h, 30 °C i 70 °C	epoksid
Epoksidna smola + očvršćivač	87 – 100 %	1	temperatura malo viša od sobne temperature	kompozit ojačan vlaknima (FRC)

4. BUDUĆI TRENDVI

4.1. Cilj razvoja i nove mogućnosti

Iako istraživanja uvelike ukazuju na poboljšanja u izvedbama samoobnovljivih kompozita, ovi materijali još nemaju potpunu primjenu zbog postojećih poteškoća u njihovim izvedbama. Neki samoobnovljivi kompoziti imaju dobru djelotvornost obnavljanja samo kada su uvjeti pogodni i kod manjih oštećenja. Da bi samoobnovljivi materijali mogli izvršavati svoju funkciju, potrebno je da takvi kompozitni materijali postignu takozvano „održivo obnavljanje“. To znači da se obnavljanje može provoditi bez obzira na uvjete okoline i veličinu oštećenja.

Održivo obnavljanje opisuju tri glavne značajke: djelotvornost, brzina i sposobnost obnavljanja. Sposobnost obnavljanja odnosi se na mogućnost obnavljanja ovisno o veličini oštećenog područja i na broj različitih materijala koji se mogu obnoviti. Na primjer, vaskularni samoobnovljivi kompoziti imaju veću sposobnost obnavljanja od kapsuliranih materijala s obnavljanjem svojstava, jer vaskularni sustavi obuhvaćaju veća područja pri obnavljanju. Međutim, vrste materijala koje se mogu obnoviti, kod oba sustava, slične su. Također, održivo obnavljanje podrazumijeva mogućnost višestrukih ciklusa obnavljanja te, u idealnom slučaju, znači da brzina, djelotvornost i sposobnost obnavljanja ostaju sasvim nepromijenjene tijekom ciklusa.

Bilo u kapsuliranim ili vaskularnim sustavima, u slučaju manje ili umjerene štete te prikladnih uvjeta obnavljanja, postoji mogućnost postizanja djelotvornosti veće od 60 %, a ponekad i veće od 100 %. Stoga, djelotvornost obnavljanja više ne predstavlja problem. Nasuprot tome, napredak kod brzine i sposobnosti obnavljanja je manji. Kako bi se postiglo održivo obnavljanje, brzina obnavljanja mora se kontrolirati, a sposobnost obnavljanja mora se poboljšati kako bi se osiguralo da veća oštećenja materijala kao i različite vrste materijala mogu biti obnovljene. Stoga su cilj budućih istraživanja brzina i sposobnost obnavljanja, obzirom da su upravo one ključne prepreke za postizanje održivog obnavljanja. U odlomcima koji slijede, opisane su nove mogućnosti poboljšanja brzine i sposobnosti obnavljanja.

4.1.1. Brzina obnavljanja

Postoji nekoliko potencijalnih metoda koje omogućuju povećanje brzine obnavljanja, primjerice, korištenje dodatnih sredstava za obnavljanje, povećanje temperature obnavljanja te poboljšanje načina miješanja. S druge strane, brzina ne smije biti prevelika kod određenih primjena. Na primjer, jednokomponentna sredstva za obnavljanje moraju imati srednju brzinu obnavljanja kako bi se izbjeglo njihovo ukrućivanje unutar vaskularnih mreža. Naime, jednom kada je vrsta mehanizma obnavljanja određena, brzina obnavljanja je također poznata. Za postizanje održivog obnavljanja, brzina se mora kontrolirati i održavati u određenom rasponu bez obzira na uvjete okoline. Međutim, to se tek treba postići.

Imati brzinu obnavljanja pod kontrolom, znači biti u mogućnosti ubrzati ili usporiti obnavljanje ovisno o potrebnoj situaciji. Kako je brzina obnavljanja potpuno određena dovedenom energijom, brzinu je moguće kontrolirati samo ako je tu energiju moguće dostaviti obnavljajućem sredstvu. Primjerice, razvijen je papir izrađen od ugljikovih nanocijevi koji služi za odleđivanje te koji je u mogućnosti zagrijati površinu kompozita s -22 °C na 150 °C, što predstavlja idealnu temperaturu za ubrzanje reakcije u dvokomponentnim epoksi sustavima. Dakle, daljnja istraživanja predstavljaju mogućnost dostave energije kompozitima s obnavljanjem svojstava. Vaskularni sustavi mogu se jednostavnije aktivirati, primjerice kontroliranjem tlaka i temperature tekućina unutar vaskularne mreže.

Za brzinu obnavljanja koju je moguće kontrolirati, nije dovoljno imati dostavu energije, nego je potrebno i mjerno osjetilo. Dakle, tijekom godina proučavano je mnogo različitih senzora te su neki od njih i prihvaćeni u svrhu pronalaženja pukotina u samoobnovljivim materijalima. No, većina istraživanja se samo fokusirala na sakupljanje informacija o pukotinama te daljnja istraživanja nisu donijela nikakav veći pomak.

Prema tome, kombinacijom dovođenja energije i korištenja senzora, brzinu obnavljanja moguće je kontrolirati. Prvenstveno se mora osigurati da brzina bude u određenom opsegu, a zatim se moraju prikupiti informacije o lokaciji pukotini i njenoj okolini kako bi se odredila pogodna strategija za kontrolu dovedene energije.[49]

4.1.2. Sposobnost obnavljanja

Dakle, u ovom području postoje dva značajna napretka: postizanje višeciklusnog obnavljanja i obnavljanja oštećenja umjerenih veličina vaskularnih samoobnovljivih kompozita te razvoj višefaznog mehanizma obnavljanja za pukotine velikih razmjera. Vjeruje se da će sposobnost obnavljanja biti beskonačna, što znači da će se oštećenje moći popraviti bez obzira na njegovu veličinu.

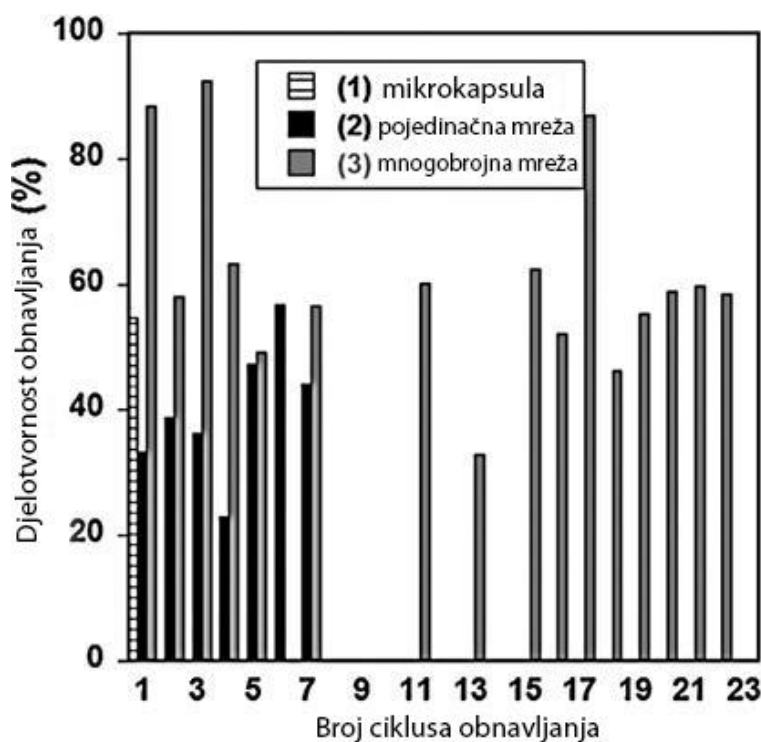
Obzirom na vrste materijala koje se mogu samoobnavljati, nije bilo nikakvih očitih pomaka od uspostave kapsuliranih samoobnovljivih kompozita. U kompozitu koji se sastoji od dvije ili više komponente, svaka ima različitu funkciju. Jednom kada se određena komponenta u kompozitu ne može obnoviti, njene funkcije nestaju. Na primjer, obnavljanje samoobnovljivih kompozita ojačanih vlaknima može biti djelotvorno jedino ako strukture ojačanih vlakana ostanu nepromijenjene. Kako bi se sve funkcije ponovo obnovile, za sve vrste materijala mora postojati mogućnost popravka ili zamjena određenih dijelova novim generiranim dijelovima koji imaju mogućnost obavljati iste funkcije kao i primarni dijelovi. Međutim, trenutno to još nije moguće. Nova mogućnost također jest da se razviju mehanizmi za obnavljanje ojačanih vlakana u FRC kompozitima i drugih materijala koji se koriste u kompozitima.[49]

4.1.3. Ostale mogućnosti

Potencijal ugljikovih nanocijevi kao spremnika bio je očit kada su napunjene materijalima poput vodika. Dokazano je da nanocijevi uspješno otpuštaju obnavljajuće sredstvo nakon puknuća. Međutim, umetanjem obnavljajućih sredstava u nanocijevimalih promjera reda veličine 2-3 nm još uvijek predstavlja težak zadatak. Zaključno, ugljikove nanocijevi mogu potencijalno poboljšati mehanička svojstva materijala matrice, sadržavati i otpuštati obnavljajuća sredstva te istovremeno se obnavljati.[49]

4.2. Usporedba sadašnjih i budućih trendova kapsularnih i vaskularnih struktura

Kao što je ranije spomenuto, dvije glavne teme u području samoobnovljivih kompozita su izvedba obnavljanja i mehanička svojstva. Što se tiče izvedbe obnavljanja, u većini slučajeva kapsulirani samoobnovljivi kompoziti mogu obnavljati male pukotine zbog ograničene količine sredstva za obnavljanje u kapsuli. Stoga, kapsulirani kompoziti s obnavljanjem svojstava su idealni za rješavanje delaminacije i ostalih vrsta oštećenja na mikro razini, koja su česta pri uporabi slojevitih kompozita. Iako kapsulirane strukture mogu osigurati veću djelotvornost obnavljanja u usporedbi s vaskularnim strukturama, zahvaljujući disperziji kapsula koja osigurava veliku pokrivenost područja, ključna prednost vaskularnih struktura jest njihova sposobnost za višeciklusno obnavljanje te pokriće velikog područja pri obnavljanju, što je veoma važno za održivo obnavljanje. Pri većim oštećenjima, kapsulirane samoobnovljive strukture nisu od velike koristi, dok vaskularne strukture mogu popraviti relativno velike pukotine ako postoji mogućnost ponovnog punjenja sredstva za obnavljanje te ako je višefazno obnavljanje djelotvorno. Slika 15. prikazuje izvedbu višeciklusnog obnavljanja kompozita s vaskularnim mrežama i mikro kapsulama. Obzirom da održivost procesa obnavljanja postaje sve važniji faktor, razvoj vaskularnih struktura bit će centar istraživanje u budućnosti.



Slika 15. Usporedba djelotvornosti obnavljanja i broja ciklusa obnavljanja za mikro kapsule te jednu ili više mreža [49]

Naime, veličina kapsule i kanala/vlakana bitno utječu na mehanička svojstva kompozita. Manje veličine spremnika obično imaju manji učinak na materijal matrice. S druge strane, manji spremnici ponekad ne mogu osigurati dovoljnu količinu obnavljajućeg sredstva. Kako bi se smanjili mehanički učinci kapsula i poboljšao kapacitet obnavljajućeg sredstva, lokacija pukotine može se predvidjeti iz perspektive optimizacije strukture. Stoga lokacija i broj kapsula mogu dizajnirati i planirati unaprijed, umjesto da budu slučajne. Međutim, gornja granica kapaciteta obnavljajućeg sredstva i dalje postoji pa dolazi do konflikta između dovoljne količine obnavljajućeg sredstva i zadovoljavajuće mehaničke izvedbe. Mogućnost da se vaskularni kanali mogu ponovno puniti sredstvom za obnavljanje, čini ovaj problem rješivim, a ujedno čini vaskularne strukture konkurentnijim.

Iako vaskularne strukture imaju više prednosti, ipak ne mogu u potpunosti zamijeniti kapsulirane strukture. Zapravo, u biološkim sustavima dolazi do obnavljanja i kombinacijom stanica i vaskularnih mreža. Kako su kapsulirane strukture prikladne za obnavljanje manjih pukotina, a vaskularne strukture za obnavljanje srednjih i većih pukotina, postoji mogućnost kombiniranja tih dvaju sustava u svrhu razvoja održivih sustava obnavljanja. U tom slučaju moguće je obnoviti sve vrste oštećenja. [49]

5. ZAKLJUČAK

U ovome su radu sažeti i analizirani glavni faktori u razvoju samoobnovljivih materijala u proteklih 15 godina, poput mehanizama i izvedba obnavljanja, te procesa izrade kapsula i vaskularnih mreža. Kapsulirani i vaskularni samoobnovljivi materijali su dvije glavne smjernice za izradu autonomnih samoobnovljivih struktura. Djelotvornost obnavljanja varira od 20 % do 104 %, ovisno o vrsti obnavljajućeg sredstva, različitim uvjetima obnavljanja i veličini oštećenja. Očekuje se da će daljnjim razvojem ovih kompozita, djelotvornost obnavljanja biti i veća.

Istraživanja u budućnosti će se i dalje fokusirati na izvedbe obnavljanja i istraživanje učinaka na mehanička svojstva. Međutim, pažnja se ipak više usmjerava s djelotvornosti obnavljanja na održivost obnavljanja zbog mogućnosti obnavljanja materijala bez obzira na uvjete okoline i veličinu štete. Vaskularni samoobnovljivi kompoziti predstavljaju budućnost samoobnovljivih materijala te će njihov razvoj vjerojatno privući veliku pažnju u daljnjem istraživanju.

POPIS SIMBOLA

ROMP - metatezna polimerizacija otvaranjem prstena (ring-opening metathesis polymerisation)

DCPD - diciklopentadien

PUF - poli (urea-formaldehid)

FRC - vlaknima ojačani kompoziti (fibre-reinforced composites)

SHFRC - samoobnovljivi vlaknima ojačani kompoziti (self-healing fibre-reinforced composites)

ENB - 5-etiliden-2-norbornen

G2 - Grubbsov katalizator druge generacije

HG1 - Hoveyda-Grubbsov katalizator prve generacije

HG2 - Hoveyda-Grubbsov katalizator druge generacije

DBTL - di-*n*-butilkositar dilaurat

HOPDMS - poli (dimetil-siloksan) s hidroksidnom funkcionalnom skupinom na kraju polimernog lanca

PDES - poli (dietoksi-siloksan)

MUF - melamin-urea-formaldehid

MMF - poli (melamin-formaldehid)

PMMA - poli (metil-metakrilat)

ATRP - radikalska polimerizacija prijenosom atoma (atom transfer radical polymerisation)

PLA - polilaktid

PDMS - poli (dimetil-siloksan)

WCl₆ - volfram-klorid

η - djelotvornost obnavljanja

LITERATURA

1. Guimard, N.K., Oehlenschlaeger, K.K., Zhou, J., Hilf, S., Schmidt, F.G., Barner-Kowollik, C., Current Trends in the Field of Self-Healing Materials, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213 (2012) 131-143
2. Blaiszik, B. J., Kramer, S. L. B., Olugebefola, S. C., Moore, J. S., Sottos, N. R., White, S. R., Self-healing polymers and composites, *Annual Review of Materials Research*, 40 (2010) 179-211
3. White, S. R., Sottos, N. R., Geubelle, P. H., Moore, J. S., Kessler, M. R., Sriram, S. R., ... Viswanathan, S., Autonomic healing of polymer composites, *Nature*, 409 (2001) 794-797
4. Frkanec, L., Portada, T., Osvrti, Kem. Ind., 55 (2006) 44-47
5. Kessler, M. R., Sottos, N. R., White, S. R., Self-healing structural composite materials, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34 (2003) 743-753
6. Brown, E. N., White, S. R., Sottos, N. R., Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite-Part II: In situ self-healing, *Composites Science and Technology*, 65 (2005) 2474-2480
7. Kamphaus, J. M., Rule, J. D., Moore, J. S., Sottos, N. R., White, S. R., A new self-healing epoxy with tungsten(VI) chloride catalyst, *Journal of The Royal Society Interface*, 5 (2008) 95-103
8. Aïssa, B., Therriault, D., Haddad, E., Jamroz, W., Self-healing materials systems: Overview of major approaches and recent developed technologies, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, 1-17
9. Huang, G. C., Lee, J. K., & Kessler, M. R., Evaluation of norbornene-based adhesives to amine-cured epoxy for self-healing applications, *Macromolecular Materials and Engineering*, 296 (2011) 965-972
10. http://www.coleparmer.com/Product/5_Ethylidene_2_norbornene_mixt_of_endo_and_exo_isomers_stabilized_98_500g/EW-88175-24 (pristup 15. kolovoza 2016.)
11. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/569747?lang=en®ion=HR> (pristup 15. kolovoza 2016.)
12. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/577944?lang=en®ion=HR> (pristup 15. kolovoza 2016.)
13. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/569755?lang=en®ion=HR> (pristup 15. kolovoza 2016.)
14. <http://braungroup.beckman.illinois.edu/pvb096.pdf> (pristup 15. kolovoza 2016.)
15. Yin, T., Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Yang, G. C., Self-healing epoxy composites- Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent, *Composites Science and Technology*, 67 (2007) 201-212
16. Blaiszik, B. J., Caruso, M. M., McIlroy, D. A., Moore, J. S., White, S. R., Sottos, N. R., Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials, *Polymer*, 50 (2009) 990-997
17. Brown, E. N., Kessler, M. R., Sottos, N. R., White, S. R., In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene, *Journal of Microencapsulation*, 20 (2003) 719-730

18. Liu, X., Sheng, X., Lee, J. K., Kessler, M. R., Synthesis and characterization of melamine-urea-formaldehyde microcapsules containing ENB-based self-healing agents, *Macromolecular Materials and Engineering*, 294 (2009) 389-395
19. Blaiszik, B. J., Sottos, N. R., White, S. R., Nanocapsules for self-healing materials, *Composites Science and Technology*, 68 (2008) 978-986
20. Fereidoon, A., Ghorbanzadeh Ahangari, M., Jahanshahi, M., Effect of nanoparticles on the morphology and thermal properties of self-healing poly (urea-formaldehyde) microcapsules, *Journal of Polymer Research*, 20, 2013
21. Cho, S. H., Andersson, H. M., White, S. R., Sottos, N. R., Braun, P. V., Polydimethylsiloxane-based self-healing materials, *Advanced Materials*, 18 (2006) 997-1000
22. McIlroy, D. A., Blaiszik, B. J., Caruso, M. M., White, S. R., Moore, J. S., Sottos, N. R., Microencapsulation of a reactive liquid-phase amine for self-healing epoxy composites, *Macromolecules*, 43(2010) 1855-1859
23. Chen, Y., Guan, Z., Self-assembly of core-shell nanoparticles for self-healing materials, *Polymer Chemistry*, 4, 4885
24. Brown, E. N., White, S. R., Sottos, N. R., Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 1703-1710
25. Brown, E. N., Sottos, N. R., White, S. R., Fracture testing of a self-healing polymer composite, *Experimental Mechanics*, 42 (2002) 372-379
26. Yuan, Y. C., Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Yang, G. C., Zhao, J. Q., Self-healing of fatigue crack in epoxy materials with epoxy/mercaptan system, *Express Polymer Letters*, 5 (2011) 47-59
27. Bleay, S. M., Loader, C. B., Hawyes, V. J., Humberstone, L., Curtis, P. T., A smart repair system for polymer matrix composites, *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 32 (2001) 1767-1776
28. Yuan, Y. C., Self healing in polymers and polymer composites, Concepts, realization and outlook: A review, *Express Polymer Letters*, 2 (2008) 238-250
29. Pang, J. W. C., Bond, I. P., A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility, *Composites Science and Technology*, 65 (2005b) 1791-1799
30. Toohey, K. S., Sottos, N. R., Lewis, J. A., Moore, J. S., White, S. R., Self-healing materials with microvascular networks, *Nature Materials*, 6 (2007) 581-585
31. Toohey, K. S., Hansen, C. J., Lewis, J. A., White, S. R., Sottos, N. R., Delivery of two-part self-healing chemistry via microvascular networks, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 1399-1405
32. Chen, C., Peters, K., Li, Y., Self-healing sandwich structures incorporating an interfacial layer with vascular network, *Smart Materials and Structures*, 22, 2013
33. Williams, G. J., Bond, I. P., Trask, R. S., Compression after impact assessment of self-healing CFRP, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40 (2009) 1399-1406
34. Lewis, J. A., Gratson, G. M., Direct writing in three dimensions, *Materials Today*, 7 (2004) 32-39

35. Therriault, D., White, S. R., Lewis, J. A., Chaotic mixing in three-dimensional microvascular networks fabricated by direct-write assembly, *Nature Materials*, 2 (2003) 265-271
36. Guo S.Z., Heuzey M.C., Therriault D., Properties of polylactide inks for solvent-cast printing of three-dimensional freeform microstructures, *Langmuir*, 30 (4) (2014) pp 1142–1150
37. Wu, W., DeConinck, A., Lewis, J. A., Omnidirectional printing of 3D microvascular networks, *Advanced Materials*, 23 (2011) H178–H183
38. Hansen, C. J., Saksena, R., Kolesky, D. B., Vericella, J. J., Kranz, S. J., Muldowney, G. P., ... Lewis, J. A., High-throughput printing via microvascular multinozzle arrays, *Advanced Materials*, 25 (2013) 96–102
39. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=31162> (pristup 18. kolovoza 2016.)
40. <http://hebeta.lzmk.hr/natuknica.aspx?id=65055> (pristup 18. kolovoza 2016.)
41. Peran J., Ražić S.E., Mikrovlakna-proizvodi visoke tehnologije, *Tekstil* 63 (3-4) (2014) 126-133
42. Qin D., Xia Y., Whitesides G.M., Soft-lithography for micro- and nanoscale patterning, *Protocol*, (5) 3 (2010) 491-502
43. Golden, A. P., Tien, J., Fabrication of microfluidic hydrogels using molded gelatin as a sacrificial element, *Lab on a Chip*, 7 (2007) 720-725
44. He, J. K., Mao, M., Liu, Y. X., Shao, J. Y., Jin, Z. M., Li, D. C., Fabrication of nature-inspired microfluidic network for perfusable tissue constructs, *Advanced Healthcare Materials*, 2 (2013) 1108-1113
45. Huang, J.-H., Kim, J., Agrawal, N., Sudarsan, A. P., Maxim, J. E., Jayaraman, A., Ugaz, V. M., Rapid fabrication of bio-inspired 3D microfluidic vascular networks, *Advanced Materials*, 21 (2009) 3567-3571
46. Lim, D., Kamotani, Y., Cho, B., Mazumder, J., Takayama, S., Fabrication of microfluidic mixers and artificial vasculatures using a high-brightness diode-pumped Nd:YAG laser direct write method, *Lab on a Chip*, 3 (2003) 318-323
47. Coppola, A. M., Thakre, P. R., Sottos, N. R., White, S. R., Tensile properties and damage evolution in vascular 3D woven glass/epoxy composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 59 (2014) 9-17
48. Norris, C. J., Bond, I. P., Trask, R. S., Interactions between propagating cracks and bioinspired self-healing vasculature embedded in glass fiber reinforced composites, *Composites Science and Technology*, 71 (2011a) 847-853
49. Wang, Y., Pham, D.T., Ji, C., Self-healing composites: A review, *Cogent Engineering*, 2 (2015) 1-28

ŽIVOTOPIS

Nicol Šorgo rođena je 22. kolovoza 1993. u Rijeci, Hrvatska. Nakon završene Klasične gimnazije s pravom javnosti u Pazinu, upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Kemijsko inženjerstvo. Tijekom preddiplomskog studija kao student radila je u kemijskom laboratoriju za analizu i ispitivanje u tvornici samoljepivih traka Sipro d.o.o. u Umagu.